

MENU

SEARCH

INDEX

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 05304051

(43)Date of publication of application: 16.11.1993

(51)Int.Cl.

H01G 9/00
C08G 65/14
C08G 65/32
C08K 3/10
C08K 5/19
C08K 5/29
C08K 5/42
C08L 71/02

(21)Application number: 04109581

(71)Applicant:

YUASA CORP.
DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO
LTD

(22)Date of filing: 28.04.1992

(72)Inventor:

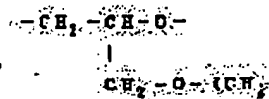
TAKEDA KAZUNARI
IDO SHUICHI
KONO MICHİYUKI
MORI SHIGEO

(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate a leakage of a liquid to the outside of an electric double layer capacitor and to improve the long-term reliability, safety and low-temperature characteristics of the capacitor by a method wherein an organic polymer is formed into a structure wherein an organic compound having a specified skeleton reacts and is crosslinked.

CONSTITUTION: A solid electrolyte formed by doping an ionizable compound to an organic polymer is used for at least one side of an electrode material and an electrolyte. In this case, the organic polymer is one formed into a structure wherein an organic compound having a skeleton, which is shown by the formula I (Provided that, the Z is an active hydrogen-containing compound residue, the A is the formula II, the E1 is $-R_2-O-$, the R2 is an alkylene group of 3 carbon atoms or more, the Y is an active hydrogen group or a reactive functional group, (m) is an integer of 1 to 250, the (p) is an integer of 1 to 450, the (k) is an integer of 1 to 12, (n) is an integer of 0 to 25 and R1 is an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group or an alkylaryl group of 1 to 20 carbon atoms.), reacts and is crosslinked. Thereby, an ion conductivity can be increased even at a low temperature in an electric double layer capacitor.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-304051

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01G 9/00	301 G	7924-5 E		
C08G 65/14	NQK	9167-4 J		
	65/32	NQH	9167-4 J	
C08K 3/10		7242-4 J		
	5/19	7242-4 J		
審査請求 未請求 請求項の数8				(全14頁)最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-109581

(22)出願日 平成4年(1992)4月28日

(71)出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市城西町6番6号

(71)出願人 000003506

第一工業製薬株式会社
京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72)発明者 武田 一成

大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式
会社内

(72)発明者 井土 秀一

大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式
会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電気二重層コンデンサ

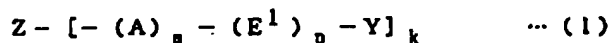
(57)【要約】

(修正有)

*デンサを提供する。

【目的】 特に、低温特性が改良された電気二重層コン*

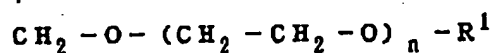
【構成】 式(I)



(但し、Zは活性水素含有化合物残基、Aは式(II)



|



であり、E¹は-R²-O-であり、R²は炭素数3以上のアルキレン基、Yは活性水素基又は反応性官能基、mは1~250の整数、pは1~450の整数、kは1~12の整数、nは0~25の整数、R¹は炭素数1~2

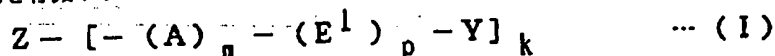
0のアルキル基等である)で示す有機化合物を架橋してなる有機ポリマーにイオン性化合物をドーピングしてなる固体電解質を用いる。

【特許請求の範囲】

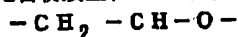
【請求項1】 電極材料又は電解質の少なくとも一方に、イオン性化合物を有機ポリマーにドーピングしてな*

*る固体電解質を用いた電気二重層コンデンサであって、有機ポリマーが、式 (I)

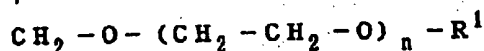
【化1】



(但し、Zは活性水素含有化合物残基、Aは式 (II) ※ ※ 【化2】



... (II)

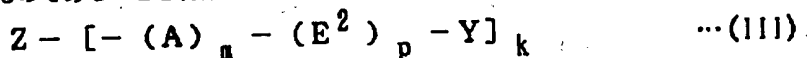


であり、E¹は-R²-O-であり、R²は炭素数3以上のアルキレン基、Yは活性水素基又は反応性官能基、mは1~250の整数、pは1~450の整数、kは1~12の整数、nは0~25の整数、R¹は炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルキルアリール基である)で示す骨格を有する有機化合物を反応して架橋したものであることを特徴とする電気二重層★

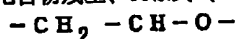
★層コンデンサ。

【請求項2】 電極材料又は電解質の少なくとも一方に、イオン性化合物を有機ポリマーにドーピングしてなる固体電解質を用いた電気二重層コンデンサであって、有機ポリマーが、式 (III)

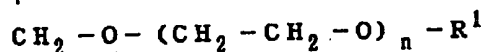
【化3】



(但し、Zは活性水素含有化合物残基、Aは式 (II) ☆20☆ 【化4】



... (II)



であり、E²は-CH₂-CH₂-O-であり、Yは活性水素基又は反応性官能基、mは1~250の整数、pは1~450の整数、kは1~12の整数、nは0~25の整数、R¹は炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルキルアリール基であり、AとE²とはランダム共重合している)で示す骨格を有する有機化合物を反応して架橋したものであることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項3】 上記固体電解質が、上記イオン性化合物を溶解することのできる物質を含んでいる請求項1又は2に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項4】 上記有機化合物の平均分子量が5000以下である請求項1又は2に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項5】 上記有機ポリマーは、Yが活性水素基である上記有機化合物を架橋剤を用いて架橋して得られたものである請求項1又は2に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項6】 上記架橋剤は、イソシアネート基を有する有機化合物である請求項5に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項7】 イソシアネート基を有する上記有機化合物は、芳香族化合物である請求項6に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項8】 上記有機ポリマーは、Yが反応性官能基である上記有機化合物を重合又は縮合により架橋して得

られたものである請求項1又は2に記載の電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質を用いた電気二重層コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近のマイクロエレクトロニクス化には、目覚ましいものがあり、VTR、通信機器等の各種電子機器においては、その小型・軽量化に伴って、より高性能のコンデンサの要求が高まってきており、その研究・開発が盛んに行われている。

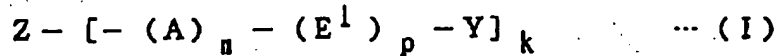
【0003】しかしながら、従来の電気二重層コンデンサ、エレクトロクロミック素子等の電気化学デバイスの電解質としては、一般に、液体電解質、特に有機電解液にイオン性化合物を溶解したものが用いられてきた。このような液体電解質では、部品外部への液漏れ、電極物質の溶出、揮発等が発生しやすいため、長期の信頼性・安全性が劣るという問題や、封口工程で電解液が飛散するという問題があった。

【0004】この点を考慮して固体電解質が研究されている。固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキシド (PEO) の有機ポリマー電解質、多官能性ポリエーテル分子構造のポリエチレンオキシド部分とプロピレンオキシド部分がランダム共重合した有機ポリマー電解質 (特公昭62-249361号公報)、イオン化合物

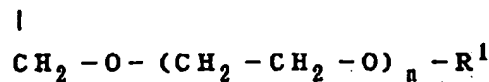
を溶解状態で含有するエチレンオキシド共重合体からなる固体ポリマー電解質（特開昭61-83249号公報）等が知られている。

【0005】

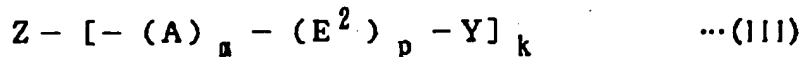
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記直鎖型PEOにおいては、融点（60℃付近）より低い温度でPEOの結晶化が起こり、イオン伝導度が急激に低下する。その他のポリマー電解質においても、結晶化は抑制されているので25℃付近の室温における伝導度は改善されているが、それ以下の温度での伝導度は、実際に使用できる値ではなく、5℃以下では極端に低下してしまう。そこで、低温でのイオン伝導度の向上を目的として、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを基本単位とする網状架橋高分子又は樹型高分子とし*



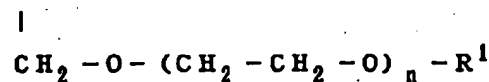
（但し、Zは活性水素含有化合物残基、Aは式(II) ※ ※ 【化6】



であり、E¹は-R²-O-であり、R²は炭素数3以上のアルキレン基、Yは活性水素基又は反応性官能基、mは1~250の整数、pは1~450の整数、kは1~12の整数、nは0~25の整数、R¹は炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルキルアリール基である）で示す骨格を有する有機化合物を★



（但し、Zは活性水素含有化合物残基、Aは式(II) ☆30☆ 【化8】



であり、E²は-CH₂-CH₂-O-であり、Yは活性水素基又は反応性官能基、mは1~250の整数、pは1~450の整数、kは1~12の整数、nは0~25の整数、R¹は炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルキルアリール基であり、AとE²とはランダム共重合している）で示す骨格を有する有機化合物を反応して架橋したものであることを特徴とするものである。

【0009】有機ポリマーの材料として用いられる式(I)、(III)で示す有機化合物は、次のようにして得られるものである。即ち、式(I)の有機化合物は、活性水素含有化合物に、(a):グリシジルエーテル類を炭素数3以上のアルキレンオキシドと共に反応させ、又は(b):(a)により得られたポリエーテルに更に反応性官能基含有化合物を反応させることによって得られる。また、式(III)の有機化合物は、活性水素含有化合物に、

*で結晶化を防ぐようにした固体電解質が提案され、研究が進められている。

【0006】本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、外部への液漏れの心配が全くなって長期の信頼性・安全性が高く、低温特性が改良された即ち低温でもイオン伝導度が高い電気二重層コンデンサを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の電気二重層コンデンサは、電極材料又は電解質の少なくとも一方に、イオン性化合物を有機ポリマーにドーピングしてなる固体電解質を用いた電気二重層コンデンサであって、有機ポリマーが、式(I)

【化5】

★反応して架橋したものであることを特徴とするものである。

【0008】また、本発明の別の電気二重層コンデンサは、有機ポリマーが、式(III)

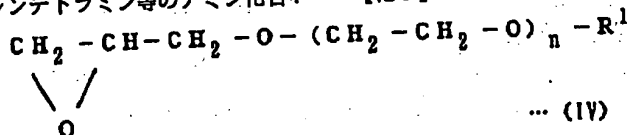
【化7】

(c):グリシジルエーテル類をエチレンオキシドと共に反応させ、又は(d):(c)により得られたポリエーテルに更に反応性官能基含有化合物を反応させることによって得られる。こうして得られる有機化合物は、平均分子量が500~50000であることが好ましい。平均分子量がこの範囲より外れた場合には、本発明の目的が達成され難い。なお、上記(a)、(c)では式(I)、(III)のYが活性水素基のものが得られ、上記(b)、(d)では式(I)、(III)のYが反応性官能基のものが得られる。

【0010】式(I)の有機化合物において、A（グリシジルエーテル類）単位とE¹（アルキレンオキシド）単位とからなる重合構造即ちA単位とE¹単位との配列順序については、特に制限はなく、各単位がランダムに配列してもよく、ブロックに配列してもよい。一方、式(III)の有機化合物において、A（グリシジルエーテル類）単位とE²（エチレンオキシド）単位との配列順序

は、ランダムに限っている。

【0011】上記活性水素含有化合物としては、例えば、メタノール、エタノール等の1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ポリグリセリン等の多価アルコール、ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントトラミン等のアミン化合物*



(但し、 n は0~25の整数、 R^1 は炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルキルアリール基である)で示される化合物を挙げることができる。代表的なものとしては、 R^1 が例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の分枝型アルキル基、ビニル基、アリール基、1-プロペニル基、1,3-ブタジエニル基等のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基等のアリール基又はアルキルアリール基等を挙げることができ、特に n が1~15、 R^1 の炭素数が1~12であるのが好ましい。なお、上記グリシジルエーテル類の付加モル数は、活性水素含有化合物の活性水素1個当たり1~250モルであるのが好ましい。

【0013】炭素数3以上の上記アルキレンオキシドとしては、例えば、エポキシプロパン、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン等の炭素数4~9の α -オレフィンオキシド、更に炭素数10以上の α -オレフィンオキシド、ステレンオキシド等が挙げられる。なお、上記グリシジルエーテル類と共重合されるエチレンオキシド又はアルキレンオキシドのモル数は上記活性水素1個当たり1~450モルであるのが好ましい。

【0014】上記活性水素含有化合物に、上記グリシジルエーテル類、及び上記アルキレンオキシド又は上記エチレンオキシドを反応させる際において、使用する触媒としては、ソジウムメチラート、カセイソーダ、カセイカリ、炭酸リチウム等の塩基性触媒が一般的であるが、ボロントリフルオリドのような酸性触媒、トリメチルアミン、トリエチルアミンのようなアミン系触媒も有用である。なお、触媒の使用量は任意である。

【0015】上記(b)、(d)によりポリエーテルの主鎖末端に導入する反応性官能基としては、ビニル基等のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基のような不飽和結合を有する基、Siを含有する直鎖部分及び環状部分を持った基等が挙げられる。これらの基は、前述の通り、ポリエーテルに反応性官能基含有化合物を反応させることにより、分子中に導入される。

*物、ビスフェノール-A、ハイドロキノン等のフェノール性活性水素化合物、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の1分子中に異種の活性水素含有基を有する化合物等を挙げることができ、特に多価アルコールであるのが好ましい。

【0012】上記グリシジルエーテル類としては、式

(IV)

【化9】

【0016】上記反応性官能基含有化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ゲイ皮酸、マレイン酸、フマル酸、p-ビニル安息香酸等のように1分子中にカルボキシル基と不飽和結合とを有するもの、無水マレイン酸、無水イタコン酸のような上記化合物の酸無水物、上記化合物の酸クロライド物、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のグリシジル類、メタクリロイルイソシアネート等のイソシアネート類、ジクロロシラン、ジメチルビニルクロロシランのようにSiを含む化合物等が挙げられる。

【0017】式(I)、(III)の有機化合物を架橋して有機ポリマーとする方法は、式(I)、(III)の有機化合物の主鎖末端基Yが活性水素基である場合には、架橋剤を用いて行なう。有用な架橋剤としては、イソシアネート基を含む有機化合物、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、トリメチロールプロパンTDI3モル付加体等の芳香族化合物、ヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族化合物、及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0018】このような架橋剤の量的割合は、イソシアネートを用いる場合は、式(I)、(III)の有機化合物の主鎖末端活性水素基数に対してイソシアネート基数がその1~1.5倍となる量が好ましく、特に1.1~1.3倍となる量が好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0019】なお、この架橋反応を早期に完結させるために、触媒として、例えば、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、オクテン酸鉛等の有機金属触媒、トリエチレンジアミン、N、N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、トリエチルアミン等のアミン系触媒等を用いてもよい。

【0020】一方、式(I)、(III)の有機化合物の主鎖末端基Yが反応性官能基である場合には、架橋反応は、重合又は縮合により行なう。この反応は、必要に応じて重合開始剤や増感剤を用い、光、熱、電離性放射線

等で行なう。

【0021】こうして得られた有機ポリマーにドーピングするイオン性化合物としては、例えば、 LiCl 、 O_2 、 LiSCN 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KSCN 等の Li 、 Na 、 K の内の1種を含む無機イオン塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benz oate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phtalate}$ 等の四級アンモニウム塩、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩が挙げられる。なお、これらのイオン性化合物は2種以上を併用してもよい。

【0022】上記イオン性化合物の配合割合は、上記有機ポリマーのエーテル結合酸素数に対してイオン性化合物が0.0001~5.0モルの割合であり、特に0.005~2.0モルであるのが好ましい。イオン性化合物の使用量があまり多すぎると、過剰のイオン性化合物、例えば無機イオン塩が、解離せず、単に混在するのみとなって、イオン伝導度を逆に低下させる結果となる。

【0023】上記イオン性化合物を上記有機ポリマーにドーピングする方法については、特に制限はないが、例えば、メチルエチルケトン(MEK)やテトラヒドロフラン(THF)等の有機溶媒に溶解して、有機化合物に均一に混合した後、有機溶媒を真空減圧により除去する方法等が挙げられる。

【0024】また、本発明では、固体電解質に、有機ポリマー中に含まれるイオン性化合物を溶解できる物質を含ませてもよい。この種の物質を含ませることにより、有機ポリマーの基本骨格を変えることなく、伝導度を著しく向上できる。イオン性化合物を溶解できる物質としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、γ-ブチロラクトン等の環状エステル、テトラヒドロフラン又はその誘導体、ジオキソラン又はその誘導体、スルホラン又はその誘導体等が挙げられる。これらは単独ではもちろん、2種以*

*上混合して用いてもよい。しかし、これらに限定されるものではなく、また、その配合割合及び配合方法は任意である。

【0025】また、上述した固体電解質は電極材料としても用い得るものである。即ち、電極材料としては、電解コンデンサにおける酸化膜誘電体の容量が関与しないような電極材料、例えば、比表面積が大きく且つ電気化学的に不活性な活性炭又は炭素繊維等が挙げられるが、これらの炭素材料の結合剤として上記のような固体電解質を用いることが好ましい。もちろん、固体電解質以外の物質、例えばポリテトラフルオロエチレン等を用いてもよく、この場合に固体電解質を併用してもよい。

【0026】

【作用】有機ポリマーが特定構造を有するモノマーからなるため、その有機ポリマー構造はアモルファス化し、主鎖同様の側鎖を有するために有機ポリマーの結晶化温度は低くなる。このため、イオンの動きが容易になり、室温以下の温度範囲におけるイオン伝導度が向上し、品質も安定化する。更に、熱硬化性であるため、多様な形状がとれ、電極面との密着性の優れたフィルムが作製できる。また、固体電解質を用いているため、外部への液漏れの恐れは全くなく、長期の信頼性・安全性が極めて高くなる。従って、低温特性及び信頼性・安全性の改良された非常に優れた実用的な電気二重層コンデンサが得られることとなる。

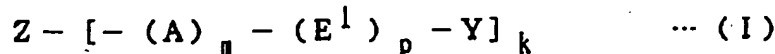
【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例1~12は本発明の電気二重層コンデンサに関するものであり、実施例13~23は本発明の別の電気二重層コンデンサに関するものである。

【0028】(実施例1)電極としては活性炭電極を用い、活性炭電極は、活性炭(比表面積:約2000 m^2/g)と、イオン性化合物を有機ポリマーにドーピングしてなる固体電解質とを混合したものを用了。上記有機ポリマーは、下記の式(I)に示す有機化合物を反応して架構したものである。

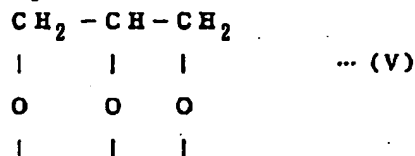
【0029】

【化10】



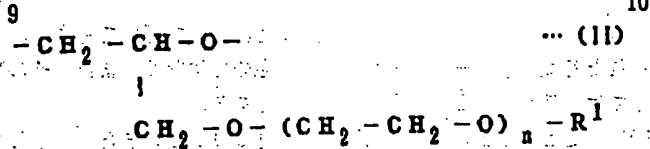
(但し、Zは式(V))

【化11】



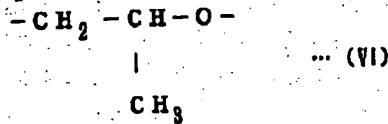
であり、Aは式(II)

【化12】



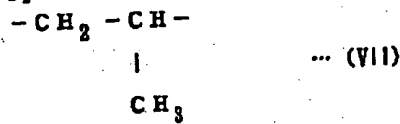
であり、E¹は式 (VI)

【化13】



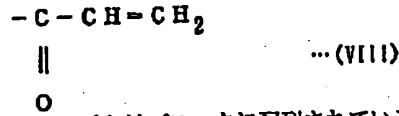
であり、即ち、R²は式 (VII)

【化14】



であり、mは10、pは20、kは3、nは2であり、R¹は-CH₃であり、Yは式 (VIII)

【化15】



であり、AとE¹とはブロックに配列されている

【0030】この電極は次のようにして作製した。即ち、上記有機化合物10重量部に、過塩素酸リチウム1重量部及びアソビスイソブチロニトリル0.05重量部を溶解させ、これを乾燥不活性ガス雰囲気下で活性炭と1:1の割合で混合し、ステンレス基板上にキャストし、乾燥不活性ガス雰囲気下で100℃、1時間放置することにより硬化させて電極シートを得た。シートの厚さは0.60mmであった。このシートを直径13mmに打ち抜くことにより、活性炭電極を得た。

【0031】次に、上記活性炭電極上に次のようにして電解質層を形成した。即ち、上記有機化合物10重量部に、過塩素酸リチウム1重量部及びアソビスイソブチロニトリル0.05重量部を溶解させ、これを上記活性炭電極上にキャストし、不活性ガス雰囲気下で100℃、1時間放置することにより硬化させて形成した。

【0032】このようにして形成した活性炭電極と電解質層の複合シートの電解質層上に、上記活性炭電極を接触させて電気二重層コンデンサを作製した。図1はその電気二重層コンデンサの断面図であり、図において、1はイオン性化合物を有機ポリマーにドーピングしてなる固体電解質からなる電解質層、2は活性炭及び上記固体電解質からなる活性炭電極、3はケースと封口板を絶縁するガスケットである。ガスケット3は変性ポリプロピレン、変性ポリエチレン等の材質でできている。なお、得られた電気二重層コンデンサの大きさは、外径18.4mm、総高さ2.0mmであった。

【0033】(比較例1) 実施例1の固体電解質の有機

化合物の代わりに、主鎖直鎖型のエチレンオキシドを有する有機化合物(分子量:2500)を用いた。その他は、実施例1と同様とした。

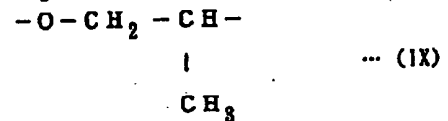
【0034】実施例1及び比較例1の電気二重層コンデンサについて、次の(1)、(2)の定電流連続試験を行なった。

(1) 25℃、定電流1.0mAで1時間又は最大2.5Vまで充電した後、定電流100μAで0Vになるまで放電を行なった。

(2) 25℃、定電流1.0mAで1時間又は最大2.5Vまで充電した後、定電流500μAで0Vになるまで放電を行なった。

【0035】図2、図3は上記定電流連続試験で得られた放電カーブを示す。上記(1)では、実施例1のコンデンサの容量は1.20Fであったが、比較例1の容量は0.21Fであった。また、上記(2)では、実施例1のコンデンサの容量は0.33Fであったが、比較例1の容量は0.06Fであった。なお、E¹は上記式(V)とは異なり、式(IX)

【化16】



であつてもよく、同様の物性を示す。

【0036】(実施例2) 実施例1のイオン性化合物即ち過塩素酸リチウム1重量部の代わりに、テトラブチルアンモニウムパークロレート1.2重量部を用いた。その他は実施例1と同様とした。

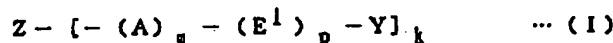
【0037】実施例2のコンデンサについても、上記(1)、(2)の試験を行なった。図2、図3は放電カーブを示す。実施例2のコンデンサの容量は、上記(1)では0.91F、上記(2)では0.24Fであった。

【0038】(実施例3) 実施例1と同じ有機化合物10重量部に、アソビスイソブチロニトリル0.05重量部、過塩素酸リチウム1重量部、及びプロピレンカーボネート20重量部を混合し、これと活性炭(比表面積:約2000m²/g)とを乾燥不活性ガス雰囲気下で1:1の割合で混合し、ステンレス基板上にキャストし、乾燥不活性ガス雰囲気下で100℃、1時間放置することにより硬化させて電極シートを得、このシートを直径13mmに打ち抜いて活性炭電極を作製した。なお、上記シートの厚さは0.60mmであった。次に、上記活性炭電極上に電解質層を形成した。即ち、実施例

1と同じ有機化合物10重量部に、アソビスイソブチロ

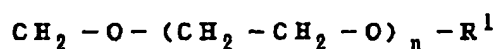
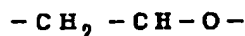
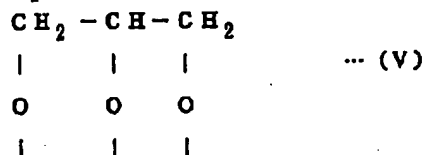
ニトリル0.05重量部、過塩素酸リチウム1重量部、及びプロピレンカーボネート20重量部を混合し、これを上記活性炭電極上にキャストし、不活性ガス雰囲気下で100℃、1時間放置することにより硬化させて電解質層を形成した。このようにして形成した活性炭電極と電解質層とからなる複合シートの電解質層上に上記と同じ活性炭電極を接触させて電気二重層コンデンサを作製した。なお、このコンデンサの大きさは実施例1と同じであった。

【0039】実施例3のコンデンサについても、上記(1)、(2)の試験を行なった。図2、図3は放電カーブを示す。実施例3のコンデンサの容量は、上記(1)では1.70F、上記(2)では1.58Fであった。この実施例では、イオン性化合物を溶解できる物質であるプロピレンカーボネートを添加しているため、電解質の伝導度が高くなり、電解質側界面へのイオン移*



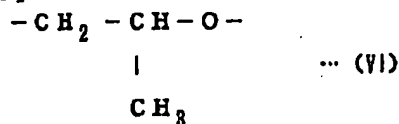
(但し、Zは式(V))

【化18】



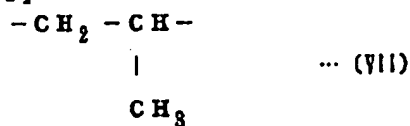
であり、E¹は式(VI)

【化20】



であり、即ち、R²は式(VII)

【化21】



であり、mは10、pは20、kは3、nは2であり、R¹は-CH₃であり、Yは-Hであり、AとE¹とはブロックに配列されている)

【0043】そして、上記有機化合物10重量部に、プロピレンカーボネート20重量部、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとを80:20で混合したもの0.5重量部、及び微量のジブチルチンジアセテートを加えて十分混合し、これを用いて実施例1と同様にして活性炭電極及び電解質層を

*動のためのエネルギー損失を少なくすることが可能となる。

【0040】(実施例4) 実施例3のイオン性化合物即ち過塩素酸リチウム1重量部の代わりに、テトラブチルアンモニウムパークロレート1.2重量部を用いた。その他は実施例3と同様とした。

【0041】実施例4のコンデンサについても、上記(1)、(2)の試験を行なった。図2、図3は放電カーブを示す。実施例4のコンデンサの容量は、上記(1)では1.73F、上記(2)では1.59Fであった。

【0042】(実施例5) 有機ポリマーの材料である有機化合物として、下記の式(I)に示す化合物を用いた。

【化17】

※であり、Aは式(II)

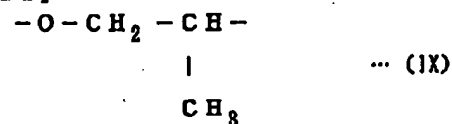
20. 【化19】

※

30 作製し、電気二重層コンデンサを得た。

【0044】実施例5のコンデンサについても、上記(1)、(2)の試験を行なった。図2、図3は放電カーブを示す。実施例5のコンデンサの容量は、上記(1)では1.69F、上記(2)では1.57Fであった。なお、E¹は上記式(VI)とは異なり、式(IX)

【化22】



40


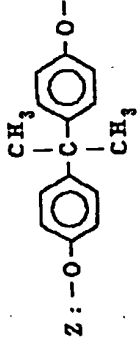
であつてもよく、同様の物性を示す。

【0045】(実施例6~12) 有機ポリマーの材料である有機化合物として、表1及び表2に示すものを用い、実施例2と同様の方法で電気二重層コンデンサを作製し、上記(1)、(2)の試験を行なった。その結果も表1及び表2に示す。なお、表におけるR²は主鎖の右側に-O-が結合してE¹となるものであるが、E¹はR²の主鎖の左側に-O-が結合したものであつてもよく、同様の物性を示す。

【0046】

50

【表1】

実施例	Z、k (出発基)	R ¹ 、R ² 、m、n、p (ユニット構成)	Y (末端基)	A、E ¹ の配列 (ポリマー構造)	コンデンサ容量 (F)	
					100 μ A	500 μ A
6	$Z: \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$ O O O k: 3	$R^1: -\text{CH}_3$ $R^2: -\text{CH}_2 - \text{CH} -$ C ₄ H ₉ m: 12、n: 2 p: 9	$Y: -\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2$ O	ブロック構造	1.68	1.54
7	$Z: \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$ O O O k: 3	$R^1: -\text{CH}_3$ $R^2: -\text{CH}_2 - \text{CH} -$ CH ₃ m: 12、n: 2 p: 5	$Y: -\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2$ O	ブロック構造	1.68	1.55
8	$Z: \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -$ N k: 3	$R^1: $  $R^2: -\text{CH}_2 - \text{CH} -$ CH ₃ m: 7、n: 2 p: 5	$Y: -\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2$ O	ランダム構造	1.67	1.57
9	$Z: $  k: 2	$R^1: -\text{CH}_3$ $R^2: -\text{CH}_2 - \text{CH} -$ C ₄ H ₉ m: 25、n: 2 p: 17	$Y: -\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2$ O	ランダム構造	1.69	1.56

【0047】

【表2】

実施例	Z、k (出発基)	R ¹ 、R ² 、m、n、p (ユニット構成)	Y (末端基)	A、E ¹ の配列 (ポリマー骨格)	コンデンサ容量 (F)	
					100μA	500μA
10	$\begin{array}{c} \text{Z: } \text{CH}_2 - \text{N} < \\ \\ \text{CH}_2 - \text{N} < \\ \text{k: 4} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}^1: \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{R}^2: \text{---} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{m: 9, n: 6} \\ \text{p: 4} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Y: } \text{---} \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	ランダム構造	1.68	1.58
11	$\begin{array}{c} \text{Z: } \text{---} \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \\ \text{k: 2} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}^1: \text{---} (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3 \\ \text{R}^2: \text{---} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{m: 9, n: 3} \\ \text{p: 4} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Y: } \text{---} \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	ランダム構造	1.67	1.56
12	$\begin{array}{c} \text{Z: } \text{---} \text{N} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N})_5 - \\ \\ \text{k: 8} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}^1: \text{---} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{R}^2: \text{---} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{m: 30, n: 4} \\ \text{p: 8} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Y: } \text{---} \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	ブロック構造	1.66	1.54

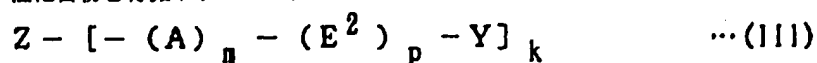
【0048】以上の実施例から明らかなように、本発明の電気二重層コンデンサは低温にても良好な電気容量を有している。

【0049】(実施例13) 電極としては活性炭電極を用い、活性炭電極は、活性炭(比表面積: 約2000m²/g)と、イオン性化合物を有機ポリマーにドーピン *

*グしてなる固体電解質とを混合したものを用いた。上記有機ポリマーは、下記の式(III)に示す有機化合物を反応して架橋したものである。

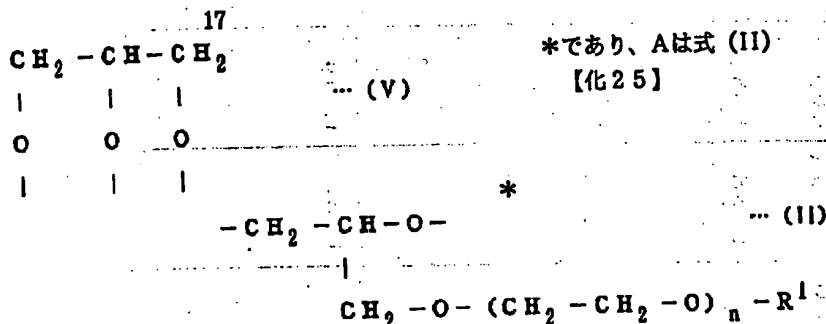
【0050】

【化23】

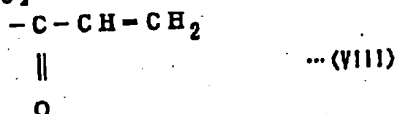


(但し、Zは式(V))

50 【化24】



であり、E'は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ であり、mは9、
pは7、kは3、nは2であり、R¹は $-\text{CH}_3$ であり、
Yは式 (VIII)
【化26】



であり、AとE'とはランダムに配列されている

【0051】この電極は次のようにして作製した。即ち、上記有機化合物10重量部に、過塩素酸リチウム1重量部及びアソビスイソプロピロニトリル0.05重量部を溶解させ、これを乾燥不活性ガス雰囲気下で活性炭と1:1の割合で混合し、ステンレス基板上にキャストし、乾燥不活性ガス雰囲気下で100℃、1時間放置することにより硬化させて電極シートを得た。シートの厚さは0.60mmであった。このシートを直径13mmに打ち抜くことにより、活性炭電極を得た。

【0052】次に、上記活性炭電極上に次のようにして電解質層を形成した。即ち、上記有機化合物10重量部に、過塩素酸リチウム1重量部及びアソビスイソプロニトリル0.05重量部を溶解させ、これを上記活性炭電極上にキャストし、不活性ガス雰囲気下で100℃、1時間放置することにより硬化させて形成した。

【0053】このようにして形成した活性炭電極と電解質層の複合シートの電解質層上に、上記活性炭電極を接触させて電気二重層コンデンサを作製した。図1はその電気二重層コンデンサの断面図である。なお、電気二重層コンデンサの大きさは、外径18.4mm、総高さ2.0mmであった。

【0054】(比較例2) 実施例13の固体電解質の有機化合物の代わりに、主鎖直鎖型のエチレンオキドを有する有機化合物(分子量:2500)を用いた。その他は、実施例13と同様とした。

【0055】実施例13及び比較例2の電気二重層コンデンサについて、前述した(1)、(2)の定電流連続試験を行なった。即ち、

(1) 25℃、定電流1.0mAで1時間又は最大2.5Vまで充電した後、定電流100μAで0Vになるまで放電を行なった。

(2) 25℃、定電流1.0mAで1時間又は最大2.5Vまで充電した後、定電流500μAで0Vになるま

で放電を行なった。

【0056】図2、図3は上記定電流連続試験で得られた放電カーブを示す。上記(1)では、実施例13のコンデンサの容量は1.20Fであったが、比較例2の容量は0.21Fであった。また、上記(2)では、実施例13のコンデンサの容量は0.32Fであったが、比較例2の容量は0.05Fであった。

【0057】(実施例14) 実施例13のイオン性化合物即ち過塩素酸リチウム1重量部の代わりに、テトラブチルアンモニウムパークロレート1.2重量部を用いた。その他は実施例13と同様とした。

【0058】実施例14のコンデンサについても、上記(1)、(2)の試験を行なった。図2、図3は放電カーブを示す。実施例14のコンデンサの容量は、上記(1)では0.91F、上記(2)では0.24Fであった。

【0059】(実施例15) 実施例13と同じ有機化合物10重量部に、アソビスイソプロニトリル0.05重量部、過塩素酸リチウム1重量部、及びプロピレンカーボネート20重量部を混合し、これと活性炭(比表面積:約2000m²/g)とを乾燥不活性ガス雰囲気下で1:1の割合で混合し、ステンレス基板上にキャストし、乾燥不活性ガス雰囲気下で100℃、1時間放置することにより硬化させて電極シートを得、このシートを直径13mmに打ち抜いて活性炭電極を作製した。なお、上記シートの厚さは0.60mmであった。次に、上記活性炭電極上に電解質層を形成した。即ち、実施例13と同じ有機化合物10重量部に、アソビスイソプロニトリル0.05重量部、過塩素酸リチウム1重量部、及びプロピレンカーボネート20重量部を混合し、これを上記活性炭電極上にキャストし、不活性ガス雰囲気下で100℃、1時間放置することにより硬化させて電解質層を形成した。このようにして形成した活性炭電極と電解質層とからなる複合シートの電解質層上に上記と同じ活性炭電極を接触させて電気二重層コンデンサを作製した。なお、このコンデンサの大きさは実施例13と同じであった。

【0060】実施例15のコンデンサについても、上記(1)、(2)の試験を行なった。図2、図3は放電カーブを示す。実施例15のコンデンサの容量は、上記(1)では1.70F、上記(2)では1.58Fであ

った。この実施例では、イオン性化合物を溶解できる物質であるプロピレンカーボネートを添加しているので、電解質の伝導度が高くなり、電解質側界面へのイオン移動のためのエネルギー損失を少なくすることが可能となる。

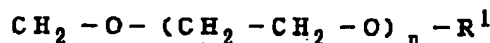
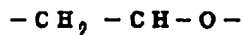
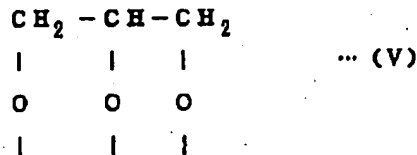
【0061】（実施例16）実施例15のイオン性化合物即ち過塩素酸リチウム1重量部の代わりに、テトラブチルアンモニウムパークロレート1.2重量部を用いた。その他は実施例15と同様とした。

【0062】実施例16のコンデンサについても、上記*10



（但し、Zは式（V）

【化28】



であり、E²は-CH₂-CH₂-O-であり、mは9、pは9、kは3、nは2であり、R¹は-CH₃であり、Yは-Hであり、AとE²とはランダムに配列されている）

【0065】そして、上記有機化合物10重量部に、プロピレンカーボネート20重量部、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとを80:20で混合したもの0.5重量部、及び微量のジブチルチンジアセテートを加えて十分混合し、これを用いて実施例13と同様にして活性炭電極及び電解質層を作製し、電気二重層コンデンサを得た。

【0066】実施例17のコンデンサについても、上記

*（1）、（2）の試験を行なった。図2、図3は放電カーブを示す。実施例16のコンデンサの容量は、上記（1）では1.72F、上記（2）では1.58Fであった。

【0063】（実施例17）有機ポリマーの材料である有機化合物として、下記の式(III)に示す化合物を用いた。

【0064】

【化27】

※であり、Aは式（II）

【化29】

※

… (II)

（1）、（2）の試験を行なった。図2、図3は放電カーブを示す。実施例17のコンデンサの容量は、上記（1）では1.69F、上記（2）では1.57Fであった。

【0067】（実施例18～23）有機ポリマーの材料である有機化合物として、表3及び表4に示すものを用い、実施例14と同様の方法で電気二重層コンデンサを作製し、上記（1）、（2）の試験を行なった。その結果も表3及び表4に示す。

【0068】

【表3】

実施例	Z、k (出発基)	R ¹ 、m、n、p (ユニット構成)	Y 端基	コンデンサ容量 (F)	
				100μA	500μA
18	$\begin{array}{c} \text{Z: CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \end{array}$ k: 3	$\text{R}^1: -\text{CH}_3$ m: 1 n: 6 p: 60	$\text{Y: } -\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2$ O	1.68	1.55
19	$\begin{array}{c} \text{Z: CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \\ \quad \\ \text{N} - \quad \end{array}$ k: 3	$\text{R}^1: -\text{C}_6\text{H}_5$ m: 10 n: 2 p: 40	$\text{Y: } -\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2$ O	1.67	1.57
20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} - \\ \quad \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \\ \quad \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Z: -O-C ₆ H ₄ -O- k: 2	$\text{R}^1: -\text{CH}_3$ m: 6 n: 12 p: 30	$\text{Y: } -\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2$ O	1.69	1.56

【表4】

実施例	Z、k (出 発 基)	R ¹ 、m、n、p (ユ ニ ッ ト 構 成)	Y (末 端 基)	コンデンサ容量 (F)	
				100 μ A	500 μ A
21	$\begin{array}{c} \text{Z} : \text{CH}_2 - \text{N} < \\ \\ \text{CH}_2 - \text{N} < \\ k : 4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}^1 : \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \\ m : 10 \\ n : 6 \\ p : 20 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Y} : \text{---} \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	1. 68	1. 58
22	$\begin{array}{c} \text{Z} : \text{---} \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \\ k : 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}^1 : \text{---} (\text{CH}_2)_5 \text{---} \text{CH}_3 \\ m : 60 \\ n : 10 \\ p : 10 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Y} : \text{---} \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	1. 67	1. 56
23	$\begin{array}{c} \text{Z} : \text{---} \text{N} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N})_5 \text{---} \\ \\ k : 8 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}^1 : \text{---} \text{C}_2\text{H}_5 \\ m : 2 \\ n : 3 \\ p : 10 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Y} : \text{---} \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	1. 66	1. 54

【0070】以上の実施例から明らかなように、本発明の別の電気二重層コンデンサも低温にても良好な電気容量を有している。

【0071】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、低温特性が改良された即ち低温でもイオン伝導度が高い電気二重層コンデンサを提供できる。しかも、固体電解質を用いているので、外部への液漏れの心配が全くなくて長期の信頼性・安全性が高い電気二重層コンデンサを提供でき

る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電気二重層コンデンサ及び本発明の別の電気二重層コンデンサの一実施例を示す断面図である。

【図2】 実施例1～5、13～17、及び比較例1、2の各電気二重層コンデンサについて、定電流連続試験を行なった際の放電カーブを示す図である。

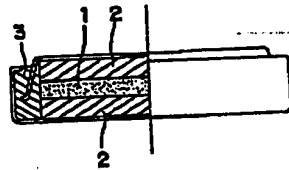
【図3】 実施例1～5、13～17、及び比較例1、

2の各電気二重層コンデンサについて、別の定電流連続試験を行なった際の放電カーブを示す図である。

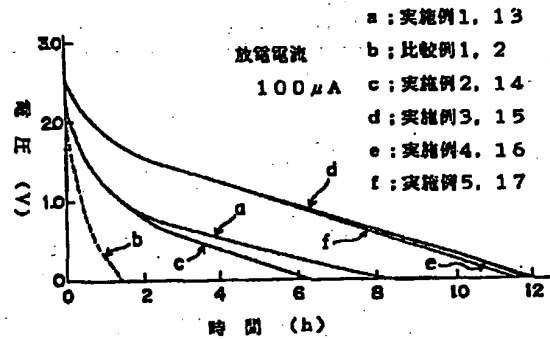
【符号の説明】

- 1 電解質層
2 活性炭電極
3 ガasket

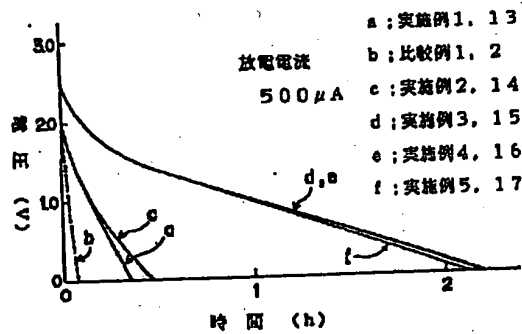
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C08K 5/29

5/42

C08L 71/02

識別記号

LQD

庁内整理番号

7242-4J

7242-4J

9167-4J

FI

技術表示箇所

(72)発明者 河野 通之

大阪府寝屋川市香里本通町14-1

(72)発明者 森 茂男

京都府京都市西京区桂千代原町35-1